

有机硅-无机硅高转化率耐高温消融材料的热性质

崔孟忠 王文华

(烟台大学化工材料研究所, 烟台 264005. E-mail: mzcui@ytu.edu.cn)

摘要 采用含特种基团有机硅聚合物制备了拉伸强度为 3.92 MPa, 扯断伸长率为 285% 的新型硫化硅橡胶, 与道康宁公司 Sylgard[®] 184 硅橡胶相比具有更好的耐高温性能, 室温至 430 °C 下基本无热失重. 采用热失重分析方法研究了新型硅橡胶在不同温度下的热降解行为, 通过傅里叶变换红外光谱跟踪测定了不同温度下高温热解产物的红外光谱吸收. 研究表明, 随热处理温度升高, 高温热降解产物中有机烷基基团逐步分解, 有机硅橡胶逐步裂解转变为典型的无机硅碳氧化合物; 元素化学分析以及光电子能谱测定结果显示, 1050 °C 以上, 残余产物的组成主要为 Si, C, O 元素; X 射线衍射分析表明, 在 1050~1500 °C 氮气气氛条件下的热解产物中逐步转化生成了部分 β -SiC 结晶结构, 且随处理温度升高, 碳化硅、方石英的结晶度显著提高.

关键词 硅橡胶 消融材料 无机硅碳氧化合物 碳化硅晶体

近年来, 随着宇航和火箭技术的发展与进步, 对热保护材料提出了更高、更苛刻的要求. 航天飞行器以超音速冲出和重返大气层时, 在气动加热条件下其表面温度高达 1000~3000 °C; 火箭推进剂燃烧产生的一系列高温(超过 3000 °C)、高压、高速冲刷气流等恶劣条件均已远远超出了金属(钢、铜、铝及其合金)结构材料所能承受的极限范围^[1]. 与金属和无机高聚物相比, 有机高聚物材料具有耐热冲击性能优良、密度低、机械强度较好和绝热性能好等优点.

在寻求高比热、低密度、烧蚀速率小和高成碳率的高温消融材料的研究工作中, 各类新型有机硅耐高温消融(耐烧蚀)材料一直是科研工作者不懈努力的目标之一. 在众多的有机聚合物材料中, 以 Si—O—Si 键为主链的有机硅聚合物具有优异的耐热性能, 一方面是由于 Si—O 键具有很高的键能(443.7 kJ/mol)和很高的离子化倾向(51%)^[2]; 另一方面, 硅树脂、硅橡胶类有机硅聚合物分解、汽化(高温裂解)以及碳化后, 残余物主要为硅质化合物(SiO₂, SiCO)等, 它们具有很高的耐热性和电绝缘性. 由于该类材料的热防护能力高、热导率小、密度低、施工简便, 能够有效地保护发动机壳体及其他部位, 从而得到日益广泛的应用^[3,4].

Schmidt 等人^[5]采用 B₄C 为填料, 通过有机聚硅氧烷复合物制备得到了高性能激光消融材料; Roland^[6]

采用低黏度硅橡胶与火箭绝热涂层用特种硅橡胶共混, 制备得到了具有高绝热性能的可涂施隔热材料, 用于喷气发动机的防护. 如何制备得到既具有低温阶段(400~500 °C)高耐热性能的弹性体, 又能在高温阶段(>800 °C)转化为消融材料, 正是开展本课题研究工作的出发点. 本文在合成新型有机硅聚合物的基础上, 进一步研究了采用该有机硅聚合物制备弹性体材料、无机硅碳氧材料的高温热学性质. 实验结果表明, 制备得到的新型硅橡胶有着很好的耐高温性能, 并能在高温条件下转化为无机耐高温消融材料. 将为进一步研究开发新型耐高温消融涂层材料、用有机聚合物制备陶瓷材料提供科学的依据.

1 实验

() 主要原材料. 含特种基团有机聚硅氧烷 A ($\bar{M}_n = 2.51 \times 10^4$, PDI=1.90), 自制; 乙烯基硅油 Dehesive[®] 920[#] ($\bar{M}_n = 30000$, 4500 mPa·s), 威凯(上海)公司提供; 双组分硅橡胶 Sylgard[®] 184, A 组分: 乙烯基硅油($\bar{M}_n = 35000$, 5500 mPa·s, 含 40% 气相白炭黑); B 组分: 含氢硅油($\bar{M}_n = 5000$, 1300 mPa·s), 道康宁(上海)公司提供; 气相白炭黑 HS-5 (比表面积 $320 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$), 卡博特(青岛)公司提供.

() 测试表征. 聚合物分子量及其分布的测定: Perkin Elmer 公司 Series 200 凝胶色谱仪(GPC), 聚苯

乙烯标样, 在 30 下, 采用 PL mixed-B10 μ 柱流动速率为 1 mL/min; 傅里叶变换红外光谱通过 Perkin Elmer 公司 PE Paragon 1000 光度计, KBr 压片法测定; 样品在室温至 900 的热失重分析(TGA)采用 Perkin Elmer 公司 Pyris-7 热分析仪, 氮气氛下, 升温速率 20 /min; 样品在室温至 1500 的热失重分析(TGA)采用 Netzsch 公司 SAT 449C 热分析仪, 氮气氛下, 升温速率 20 /min; 硅橡胶样品的高温处理采用德国 Nabertherm 公司 N21/H 型加热炉; 热解无机物样品的定性测定采用 VG 公司的 Microlab3102F 型 X 射线光电子能谱仪(XPS); 按国标 GB/T 1042-92 采用 Instron 公司的 Instron-4302 电子拉伸仪测定橡胶的机械性能; 橡胶硬度测定按照国标 GB/T 531-92 进行.

() 加成型硅橡胶的制备. 将基础胶料有机聚硅氧烷 A 4.0 份、气相白炭黑 1.12 份(用量约 8%)、交联剂(端乙烯基聚硅氧烷, Dehesive® 920[#])10.0 份以及适量的铂催化剂, 按照前述质量比, 配制、搅拌混合均匀后, 倒入硫化模具, 硫化条件: 70 $\times$ 4 h.

() Sylgard®184 加成型双组分硅橡胶的制备. 按照道康宁(上海)公司提供的有关加成型双组分 Sylgard®184 硅橡胶的配比(A : B=10 : 1, 质量比)及硫化工艺条件^[7], 我们选择硫化工艺为 70 $\times$ 4 h.

() 硅橡胶的高温处理. 在氮气氛保护下, 将硅橡胶进行高温处理得到无机硅碳氧化物. 600 以下热处理程序: 300 , 30~300 $\times$ 2 h; 600 , (1) 30~600 $\times$ 1 h; (2) 600 $\times$ 2 h. 900~1150 热处理程序: (1) 30~600 $\times$ 1 h; (2) 600 $\times$ 0.5 h; (3) 600~900 (1050, 1150) $\times$ 1 h; (4) 900 (1050, 1150) $\times$ 2 h, 停止加热, 降温至 100 以下, 样品出炉.

2 结果与讨论

2.1 硅橡胶力学性能

由于合成的含特种基团有机硅聚合物 A 具有很好的反应性, 既易于室温下进行脱醇、脱酸硫化交联成型, 也能够十分方便地在中温下进行加成型硫化. 采用乙烯基硅油 Dehesive®920[#]作为交联剂, 则得到具有较好力学性能的加成型中温硅橡胶(AR). 硅橡胶 AR 和 Sylgard®184 的力学性能测定结果见表 1.

2.2 硅橡胶热稳定性

由于道康宁(上海)公司的 Sylgard®184 双组分硅橡胶是一种具有较高强度和较好耐热性的加成型硫

化硅橡胶, 可广泛应用于机械振动和受热振动的环境. 为了进一步考察新型硅橡胶的热稳定性, 在室温至 900 范围内, 分别对 8% 气相白炭黑补强的新型硅橡胶(AR)和道康宁(上海)公司的 Sylgard®184 双组分硅橡胶的热稳定性质进行了研究, 热失重曲线(TG)见图 1, 具体热分析数据见表 2.

表 1 硅橡胶 AR 和 Sylgard®184 的力学性能^{a)}

试样	硬度/SHA	拉伸强度/MPa	扯断伸长率(%)
AR	36.3	3.92 ($\pm$ 0.3)	285 ($\pm$ 8)
Sylgard®184	30.2	6.57 ($\pm$ 0.2)	354 ($\pm$ 11)

a) 表中数据为 8 次测定结果的平均值

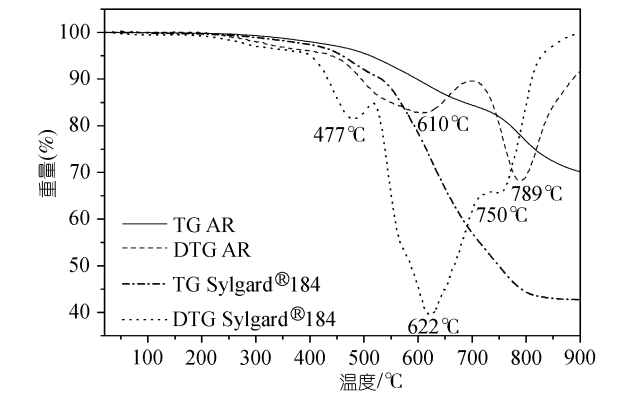


图 1 硅橡胶 AR 和 Sylgard®184 的热失重谱

表 2 新型硅橡胶(AR)和 Sylgard®184 硅橡胶的热分析数据

热学性质	AR	Sylgard®184
阶段失重温度()/峰()	220~430/360	220~390/316
阶段失重温度()/峰()	430~700/610	390~516/477
阶段失重温度()/峰()	700~900/789	516~717/622
阶段失重温度()/峰()	—	717~847/750
残余重量(%)	70.1	42.8

通过热失重数据可见, 与 Sylgard®184 双组分硅橡胶相比, 新型硅橡胶 AR 在耐热稳定性、热裂解残余组分百分比等方面均有显著的提高. 新型硅橡胶 AR 在室温至 900 范围内呈现了 3 个主要热失重区间, 在 220~430 区间具有很高的耐热性能, 热失重仅 2.4%; 在 430~700 区间呈现了较缓慢的失重过程, 该阶段热失重为 11.4%; 而在 700~900 范围呈现较为快速的失重现象, 热失重较大为 16.1%. 道康宁(上海)公司 Sylgard®184 双组分硅橡胶在室温至 900 范围内呈现了较大的热失重行为, 从 DTG 曲线可以看出表现为 4 个主要热失重区间(见表 2), 在 900 时, 热解残余物为 42.8%. 由于有机聚硅氧烷 A 含有特种

耐热解作用的大环芳烃基团, 因此对于新型硅橡胶 AR 耐热性能的提高起到了积极作用, 主要表现在 220~430 °C 区间 AR 具有很高的耐热性能。

通过新型硅橡胶 AR 在室温至 900 °C 条件下的热失重行为研究, 发现经气相白炭黑补强后的新型硅橡胶 AR 具有很好的热稳定性, 而且具有很高的成炭率(无机硅碳氧)。进一步采用高温 TG 对新型硅橡胶进行高温(30~1500 °C)热失重行为分析。在氮气气氛中, 室温至 1500 °C 条件下, 新型硅橡胶的热失重曲线和 DTG 曲线见图 2。该新型硅橡胶表现出 3 个热失重过程(样品预先进行了 200 °C × 2 h 脱除挥发成分处理), 除 900 °C 以下呈现与上述曲线对应的两个热失重过程以外, 在 820~1025 °C 范围进一步发生了第 3 个热失重过程, 最大热失重温度为 907 °C, 仍然具有很高的成炭率 69.8%, 且高温裂解残余物呈现乌黑发亮的金属光泽, 具有较高的硬度。而道康宁 Sylgard®184 硅橡胶高温热解后的残余物则为外覆白色 SiO₂, 内部有少量质地较硬的黑色颗粒产物, 残余物重量为 42.8%。新型硅橡胶 AR 的特殊结构则是导致上述两类硅橡胶高温裂解行为及其残余物之间存在较大差异的主要原因。

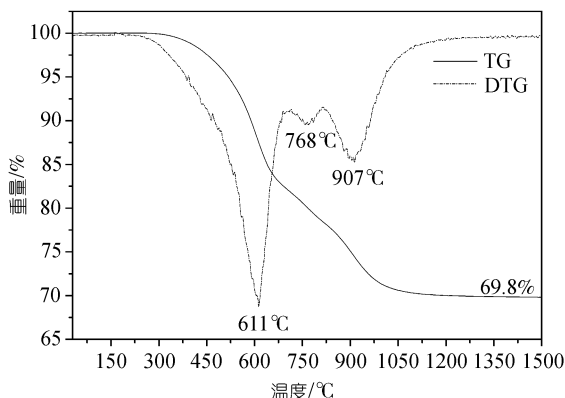


图 2 新型硅橡胶 AR 的高温热失重谱

2.3 硅橡胶热解产物及其红外光谱

将上述制备的新型硫化硅橡胶 AR 剪成小颗粒, 适当磨碎后置于陶瓷坩埚中, 按照 1()节无机硅碳氧化物的处理工艺, 分别在 300, 600, 900, 1050, 1150 °C 下进行高温处理, 得到了高收率的黑色无机硅碳氧化物, 其中在 900 °C 以下处理的样品呈现黑色颗粒, 900 °C 以上高温处理的样品呈现类似金属光泽的残余物(见图 3), 得到的高温处理残余物均具有很高的硬度。

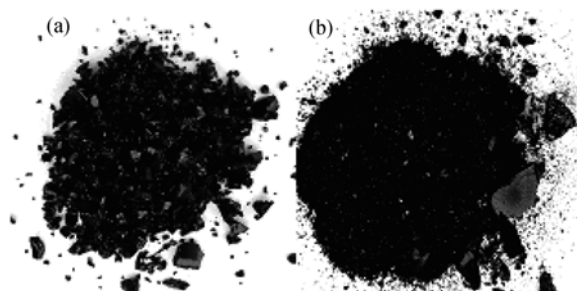


图 3 新型硅橡胶(AR)于氮气气氛中分别在 1050 (a)和 1150 (b)处理后的样品

为了进一步了解上述高温条件下处理得到的残余物的组成情况, 对于每一高温处理得到裂解产物的结构和成分进行了表征, 图 4 为测定得到的红外光谱。从图 4 中可以看出, 在 600 和 900 °C 两个温度处理下的裂解产物, 其有机基团被逐步分解。在 1050 °C 以上各裂解产物的红外光谱中, 除了在 3450 cm⁻¹ 处的 -OH 吸收峰外, 在 1640, 1240~1050, 795, 470 cm⁻¹ 4 个特征吸收峰中均没有含氢基团(C—H, Si—CH₃), 表明此时有机基团已经裂解完全, 产物中基本不含氢。由于高温下新型硅橡胶在 N₂ 惰性气氛中的裂解产物由 Si, O, C 3 种元素组成, 不含 N 元素^[8], 因此, 1050 °C 以上裂解产物的红外光谱中 795, 470 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 [SiO₄] 中 Si—O 键的特征吸收^[9]; 1240~1050 cm⁻¹ 处的吸收峰随着裂解温度的升高, 则逐步转变为 1100 cm⁻¹ 处 [SiO₄] 中 Si—O 键的吸收峰; 1640 cm⁻¹ 波数处的吸收峰则应为少量 C—O 键对应的振动吸收。1050 °C 以上裂解产物的红外光谱中出现

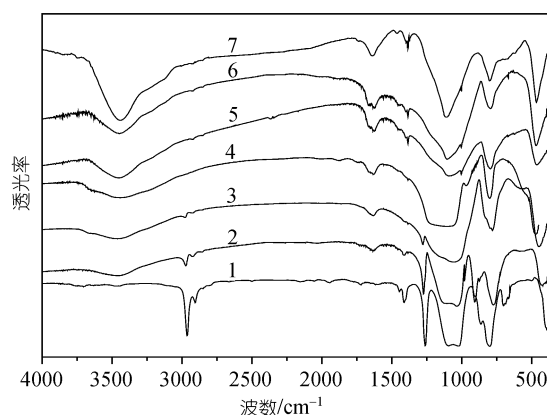
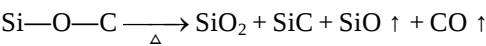


图 4 硅橡胶 AR 热处理样品的红外光谱

1, 新型加成型硅橡胶(AR); 2, AR 在 300 °C 热解之后; 3, AR 在 600 °C 热解之后; 4, AR 在 900 °C 热解之后; 5, AR 在 1050 °C 热解之后; 6, AR 在 1150 °C 热解之后; 7, AR 在 1500 °C 热解之后

1100 和 795 cm^{-1} 两个独立吸收峰, 说明 Si, O, C 3 种原子不是无序混合的, 而主要是 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{SiC}_4]$ 两相的混合物 [10].

裂解产物结构的变化主要是由于随着温度升高, $[\text{Si}(\text{O,C})_4]$ 结构发生重排反应, 同时自由 C 与 SiO_2 之间发生碳热还原反应, 可用以下反应式来表达 [11]:



采用化学分析法测定了不同温度下裂解产物的 Si, C, O 和 H 元素的含量(见表 3). 由于产物中仅有少量的 C—O 键存在, 而在 $[\text{SiO}_4]$ 中两个 O 原子是与一个 Si 原子相连的, 在 $[\text{SiC}_4]$ 中一个 C 原子是与一个 Si 原子相连的, 故可以得出各温度下裂解产物的名义组成, 如表 3 中所示.

2.4 硅橡胶热解产物的组成、结构

通过对高温裂解产物的表面光电子能谱分析(XPS), 表明其元素组成为 Si, C, O(见图 5), 进一步印证了元素组成的分析结果. 在 1150 $^{\circ}\text{C}$ 裂解产物的 X 射线光电子能谱中呈现两个独立的窄峰, 分别对应于 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{SiC}_4]$ 结构中的 Si 原子, 这也表明在 1150 $^{\circ}\text{C}$ 以上的裂解产物不是 $[\text{Si}(\text{O,C})_4]$ 的无序混合体结构.

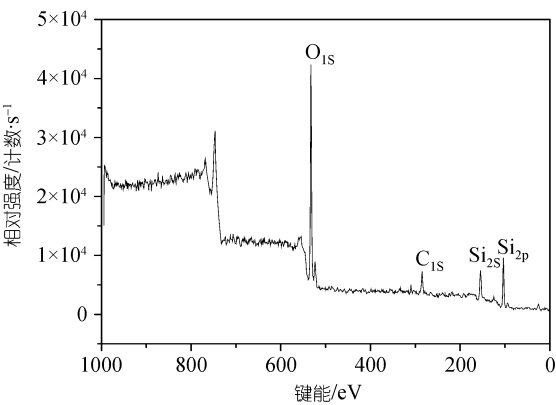


图 5 1150 高温裂解产物的光电子能谱图

为了进一步考察高温裂解产物的结构有序性, 测定了样品的 X 射线衍射谱, 图 6 是不同温度下裂解产物的 XRD 图谱. 从中可看出, 1050 $^{\circ}\text{C}$ 裂解产物中无明显的衍射峰, 呈无定形态. 1150 $^{\circ}\text{C}$ 时出现了 β -SiC 的衍射峰, 但很微弱, 这是由于这个温度下上述反应进行的程度很小, 生成的 β -SiC 数目很少. 随温度升高, 上述反应将明显加剧并生成了较多 β -SiC, 所以衍射峰应增强. 但 1500 $^{\circ}\text{C}$ 时的衍射峰并不是很尖锐, 表明此温度下 β -SiC 的结晶程度也并不高. 这个现象也发生在 SiO_2 身上, 1150 $^{\circ}\text{C}$ 时出现了很微弱的方石英形态的 SiO_2 衍射峰, 这也是方石英晶体形成的温度, 但随着温度升高到 1500 $^{\circ}\text{C}$ 时, 方石英晶体 SiO_2 衍射峰强度依然较弱, 说明结晶程度依然很低. 图 6 中还可以看到 1500 $^{\circ}\text{C}$ 时出现了 C 衍射峰, 透射电子显微镜观察表明, 此时自由碳呈现出发育良好的类石墨的 Turbostratic 结构 [12], 而在 1500 $^{\circ}\text{C}$ 以下碳主要为无定形态存在. β -SiC 和 SiO_2 的结晶程度随着温度升高而明显提高, 但是结晶度不足, 这主要是由于均匀分布在裂解产物中的自由碳阻碍了 β -SiC 和 SiO_2 晶粒间的短程扩散, 从而阻碍了结晶度的提高 [12~14], 进一步提高烧结处理温度将有利于材料的晶相转变.

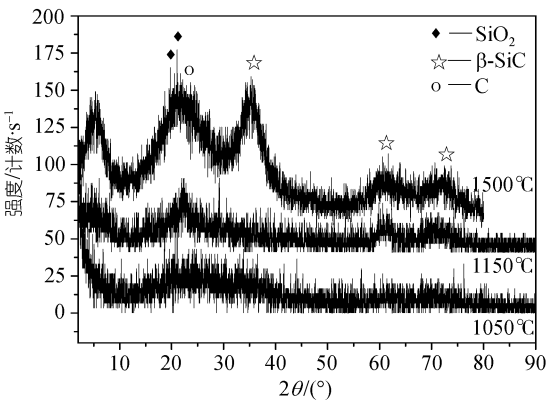


图 6 不同温度下裂解产物的 X 射线衍射谱

表 3 不同温度下裂解产物各元素含量

处理温度/ $^{\circ}\text{C}$	Si(%)	O(%)	C(%)	H(%)	实验式	名义组成
300	48.05	28.21	19.79	3.95	—	—
600	49.36	31.19	18.42	1.03	—	—
900	49.40	32.31	18.17	0.12	—	—
1050	49.82	32.26	17.92	—	$\text{SiO}_{1.14}\text{C}_{0.85}$	$1.14\text{SiO}_2 \cdot 1.14\text{SiC} \cdot 0.80\text{C}$
1150	50.35	31.87	17.78	—	$\text{SiO}_{1.11}\text{C}_{0.83}$	$1.11\text{SiO}_2 \cdot 1.11\text{SiC} \cdot 0.55\text{C}$
1500	50.66	31.80	17.54	—	$\text{SiO}_{1.10}\text{C}_{0.81}$	$1.10\text{SiO}_2 \cdot 1.10\text{SiC} \cdot 0.52\text{C}$

3 结论

通过初步研究表明, 新型硅橡胶交联硫化成型工艺条件简单, 具有较好的机械力学性能, 耐高温性能好, 高温条件下有机硅-无机硅碳氧材料转化产率高. 与其他聚硅氧烷类材料相比, 除具有相似的易成型加工性能外, 该新型硅橡胶耐高温性能好; 与硅树脂类材料相比, 除具有良好的热稳定性外, 还具有很好的低温黏弹性. 已经开展的研究表明, 该新型硅橡胶在金属(钢、铝)、陶瓷表面具有很好的涂施性, 在高温处理过程中, 重量损失小, 采用适当的无机填料进行填充, 将可避免形成硅氧碳陶瓷前驱体过程中造成的龟裂现象. 可以预见该类材料可作为一类新型的有机硅高温消融防热涂层材料, 或在陶瓷材料前驱体进一步研究开发作为陶瓷材料领域有着潜在的应用前景.

参 考 文 献

- 1 阎家宾. 火箭和航天工程用低密度有机硅隔热弹性材料. 世界橡胶工业, 2006, 33(6): 18—21
- 2 Jelena D J, Milutin N G. The thermogravimetric analysis of some polysiloxanes. Polym Degr Stab, 1998, 61: 87—93[DOI]
- 3 颜梅, 江金强, 施伟, 等. 有机硅耐烧蚀材料的研究进展. 有机硅材料, 2001, 15(2): 24 - 27
- 4 Keijman K. Use of novel siloxane hybrid polymers in protective coatings. Oil Gas European Magazine, 1997, 23(3): 38—40
- 5 Schmidt M J J, Low D K Y, Li L. Laser ablation of B₄C-polysiloxane composite. Appl Surf Sci, 2002, 186: 271—275[DOI]
- 6 Roland S. Castable silicone based heat insulations for jet engines. Polym Test, 2002: 21: 61—64[DOI]
- 7 Product Information of SYLGARD® 184 Silicone Elastomer. Dow Corning Corporation, 1998—05
- 8 Yu S H, Riman R E, Danforth S C, et al. Pyrolysis of titanium-metal-filled poly(siloxane) preceramic polymers: effect of atmosphere on pyrolysis product chemistry. J Am Ceram Soc, 1995, 78(7): 1818—1824[DOI]
- 9 Boyd I W, J I B. Wilson A study of thin silicon dioxide films using infrared absorption techniques. J Appl Phys, 1982, 53(6): 4166—4172[DOI]
- 10 Turquat C, Kleebe H J, Gregori G, et al. Transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy study of non-stoichiometric silicon-carbon-oxygen glasses. J Am Ceram Soc, 2001, 84(10): 2189—2196
- 11 Fox J R, White D A, Oleoff S M, et al. Pyrolysis of organosilicon gels to silicon carbide. Mater Res Soc Symp Proc, 1986, 73: 395—400
- 12 Trassl S, Kleebe H J, Störmer H, et al. Characterization of the free-carbon phase in Si-C-N ceramics: part II, comparison of different polysilazane precursors. J Am Ceram Soc, 2002, 85(5): 1268—1274
- 13 Kleebe H J, Turquat Ch, Sorarù G D. Phase separation in a SiCO glass studied by transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy. J Am Ceram Soc, 2001, 84(5): 1073—1080
- 14 Hurwitz F L, Heimann P, Farmer S C, et al. Characterization of the pyrolytic conversion of polysilsesquioxanes to silicon oxycarbides. J Mater Sci, 1993, 28(24): 6622—6630[DOI]